



1c841 U.S. PTO
09/782815
02/14/01

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 07 061.2

Anmeldetag: 16. Februar 2000

Anmelder/Inhaber: Aventis CropScience GmbH, Frankfurt am Main/DE
(vormals: Hoechst Schering AgrEvo GmbH, Berlin/DE)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke

IPC: C 08 B 31/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Februar 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Beschreibung

5 Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der physikalisch-chemischen Stärkemodifikation und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltliche

10 säuremodifizierte Stärke, sowie deren Verwendung.

Herkömmliche durch Säuremodifikation erhaltene Stärken, z.B. dünnkochende Stärken, werden in der Regel mittels eines sog. "Slurry"-Verfahrens hergestellt. Hierbei wird die wässrige Suspension einer Stärke in Gegenwart von

15 Mineralsäure (z.B. HCl, H₂SO₄ oder H₃PO₄) unterhalb ihrer Verkleisterungstemperatur mehrere Stunden lang gerührt, danach neutralisiert, gewaschen, entwässert und schließlich getrocknet (Whistler & Pashall: Starch: Chemistry and Technology Vol. II, Academic Press, New York and London, 1969, S. 219).

Eine auf diese Weise modifizierte Stärke zeigt gegenüber der nativen Vergleichsprobe eine reduzierte Dickschichtleistung beim Erhitzen und eine verstärkte Gelbildungsneigung nach dem Abkühlen. Das veränderte

20 Eigenschaftsprofil dieser modifizierten Stärke eröffnet zahlreiche technische Anwendungen, u.a. im Lebensmittelbereich.

Der Einsatz von säuremodifizierter Stärke gewinnt in der Lebensmittelindustrie zunehmend an Bedeutung. Die säuremodifizierten Stärken werden vor allem zur Herstellung von Lebensmitteln insbesondere Süßwaren verwendet, z.B. als

25 Ersatzstoffe für Fett oder Gelatine. Es bestehen aber auch Anwendungsmöglichkeiten in weiteren technischen Bereichen, so z.B. in der Garnschichtung bei der Textilherstellung sowie bei der Papierherstellung zur

Verbesserung der Abriebfestigkeit und Bedruckbarkeit.

Neben den bekannten "Slurry"-Verfahren (s.o.) wurde von Klingler et al. ein "Semi-dry"-Verfahren zur Herstellung säuremodifizierter Palerbsenstärke

5 beschrieben (Klingler et al., Starch/Stärke 1997, 49, 391-395), das u.a. zu einem hochwertigen thermoreversiblen gelbildenden Dextrinprodukt führt. Vorteile des beschriebenen Verfahrens gegenüber dem "Slurry"-Verfahren sind z.B. der niedrigere Chemikalienverbrauch, eine kürzere Reaktionsdauer, die Verminderung von Nebenprodukten und Produktverlusten sowie die Vermeidung

10 von Abwässern und deren Entsorgung.

Nachteile des beschriebenen Verfahrens bestehen in der nicht ausreichenden quantitativen Verfügbarkeit von Palerbsenstärke, die sich in dessen Wirtschaftlichkeit widerspiegelt sowie in dem begrenzten Eigenschaftsspektrum

15 der säuremodifizierten Palerbsenstärken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, hochwertige säuremodifizierte Stärken alternativ bereitzustellen, die in bezug auf ihre Eigenschaften den unterschiedlichen industriellen Anforderungen gerecht werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch das in den Ansprüchen näher bezeichnete erfindungsgemäße Verfahren hochwertige säuremodifizierte Stärken in ausreichender Quantität wirtschaftlich bereitgestellt werden können und dabei eine breite Eigenschaftsvariabilität der erhaltlichen Produkte erzielt

20 werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet dabei alle der oben genannten ökonomischen und ökologischen Vorteile eines "Semi-dry"-Verfahrens.

Durch die vorliegende Erfindung wird insofern eine überraschend einfache und wirtschaftliche Alternative zu den bekannten Herstellungsverfahren von

30

säuremodifizierter Stärke bereitgestellt, die in vielfältiger Weise eingesetzt werden können.

Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäß hergestellten Dextrine eine granuläre Struktur auf, die zu einer sehr guten Dispergierbarkeit führen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke, mit Ausnahme säuremodifizierter Palarbsenstärke, worin

- 10 a) Stärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von höchstens etwa 15-20 %, vorzugsweise kleiner 10 %, in Gegenwart einer Säure mit einer Geschwindigkeit von mindestens 5 K/min, vorzugsweise etwa 10-200 K/min, insbesondere etwa 10-100 K/min, besonders bevorzugt etwa 15-100 K/min auf eine Temperatur von nicht höher als etwa 50-120°C, vorzugsweise von nicht höher als etwa 65-110°C, insbesondere nicht höher als etwa 80-100°C erhitzt wird, und
- 15 b) der pH-Wert anschließend neutralisiert, vorzugsweise auf einen pH-Wert von etwa 5,5-7,5, insbesondere 6,0-6,5 eingestellt wird.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren vor oder während des Neutralisierens die in Verfahrensschritt a) genannte Temperatur für einen Zeitraum von bis zu 1 Stunde, vorzugsweise bis zu 30 Minuten und insbesondere bis zu 20 Minuten beibehalten.

25 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach Erreichen der in Verfahrensschritt a) genannten Temperatur oder nach dem Neutralisieren mit einer Geschwindigkeit von bis zu 10 K/min, vorzugsweise bis zu 5 K/min abgekühlt.

30 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird

die Stärke mit einer Geschwindigkeit von etwa 5-50 K/min auf eine Temperatur von etwa 60-120°C erhitzt und anschließend neutralisiert.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dient insbesondere zur Herstellung von dünnkochender Stärke, worin in dem Verfahrensschritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens auf eine Temperatur erhitzt wird, die zwischen der Verkleisterungstemperatur und 15°C oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Ausgangsstärke liegt.

- 10 Noch eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dient speziell zur Herstellung von thermoreversibel gelbildenden Dextrinen, worin in dem Verfahrensschritt a) auf eine Temperatur von größer als etwa 15-30°C, vorzugsweise von größer als etwa 20-25°C oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Ausgangsstärke erhitzt wird.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich thermoreversibel gelbildende Dextrine herstellen, indem in Schritt a) eine Säurekonzentration von etwa 40-100 mmol Säure/kg Stärke, vorzugsweise etwa 50-80 mmol Säure/kg Stärke gewählt wird und gegebenenfalls mit einer Geschwindigkeit von etwa 15-100 K/min, vorzugsweise etwa 30-100 K/min erhitzt wird.

20 Der Begriff „Ausgangsstärke“ bezeichnet hierbei die Stärke, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren der thermischen und der Säurebehandlung unterzogen wird, mit Ausnahme von Palarbsenstärke.

25 Geeignete Möglichkeiten des Erhitzens bestehen z.B. mittels dem Fachmann bekannten Heizeinrichtungen, wobei insbesondere eine Erhitzung der Stärke auf Temperaturen von größer als 120°C zu vermeiden ist. Bewährt haben sich hierfür entsprechend mit einer Rührvorrichtung versehene Mikrowellenöfen,

wobei jedoch auch andere, dem Fachmann bekannte Heizeinrichtungen geeignet sind. Alternativ können auch ein oder mehrere der Reaktanden (Ausgangsstärken, Säure, Lauge) in geeigneter Weise erhitzt werden, bevor sie miteinander in Kontakt gebracht werden, so daß gegebenenfalls keine oder nur eine geringe Heizleistung während der Reaktionsdauer erforderlich ist. Das Verfahren kann insbesondere in einem kontinuierlichen Prozess ablaufen, so dass technische Probleme bei dem Erhitzen von relativ grossen Stärkemengen vermieden werden können. Die Möglichkeiten einer hierfür geeigneten kontinuierlichen Verfahrensführung sind dem Fachmann gut bekannt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer weiteren Ausführungsform zur Beschleunigung der Reaktion der Stärkehydrolyse unter leichter Druckerhöhung durchgeführt werden. Der für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Druckbereich liegt bei maximal bis zu 5 bar (500 kPa).

15

Optional kann das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Alkohols, vorzugsweise von Methanol, Ethanol, 1-Propanol und/oder 2-Propanol oder in Gegenwart einer geeigneten Mischung aus Wasser und Alkohol durchgeführt werden.

20

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke eingesetzten Ausgangsstärken sind vorzugsweise Stärken aus stärke-speichernden Pflanzen, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Mais, Weizen, Tapioka, Mungbohne und Kartoffel, wobei Palarbsenstärke grundsätzlich ausgenommen ist. Neben den üblicherweise erhältlichen Stärken aus natürlich existierenden Pflanzen sind in jüngerer Zeit zunehmend auch Stärken aus Pflanzen erhältlich, die mittels Mutanten-Selektion oder mittels

25

gentechnologischer Verfahren erzeugt wurden und die beispielsweise in bezug auf ihren quantitativen oder qualitativen Stärkegehalt verändert werden konnten.

30

Insbesondere stehen aufgrund dieser Verfahren Stärken aus Mais, Kartoffel und

Weizen zur Verfügung, die beispielsweise bezüglich ihres Amylosegehalts erhöht sind und/oder bezüglich ihres Phosphorylierungsgrades deutlich veränderte Eigenschaften aufweisen. Solche Stärken sind ausdrücklich als Ausgangsstärken in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet.

5

Beispielsweise sind gentechnologisch modifizierte Stärken aus der nachfolgend genannten Patentliteratur bekannt, wobei die genannten Schriften eine willkürliche Aufzählung und keine bevorzugte oder abschliessende Auswahl darstellen:

10 WO 90/12876A1, WO 91/19806A1, WO 92/11375A1, WO 92/11376A1, WO 92/11382A1, WO 92/14827A1, WO 94/09144A1, WO 94/1520A1, WO 95/04826A1, WO 95/07355A1, WO 95/26407A1, WO 95/34660A1, WO 95/35026A1, WO 96/15248A1, WO 96/19581A1, WO 96/27674A1, WO 96/34968A1, WO 97/04112A1, WO 97/04113A1, WO 97/11188A1, 15 WO 97/16554A1, WO 97/20040A1, WO 97/22703A1, WO 97/45545A1, WO 98/11181A1, WO 98/15621A1, WO 98/37213A1, WO 98/37214A1, sowie CA 2,061,443, DE 19820607.0, DE 19820608.9, DE 19836097.5, DE 19836098.3, DE 19836099.1, EP-A-0 521 621, EP-A-0 703 314, EP-A-0 737 777, EP-A-0 779 363 oder US 5,300,145.

20

Besonders überraschend ist, dass mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hervorragende Produkte, d.h. säuremodifizierte Stärken, erhalten werden, wenn Ausgangsstärken mit einem Amylosegehalt von kleiner als 30% (w/w) eingesetzt werden. Daneben stellen jedoch auch Stärken mit einem Amylosegehalt von grösser als 40% (w/w) einen weiteren, bevorzugten Auswahlbereich geeigneter Ausgangsstärken dar, die zu qualitativ sehr hochwertigen Produkten führen.

25

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter

Stärke eingesetzten Säuren sind in der Regel organische oder anorganische

30 Säuren, vorzugsweise Mineralsäuren wie z.B. HCl, H₂SO₄, HNO₃ oder H₃PO₄. Der

Einsatz von Säuren mit einem etwas schwächeren pK_s -Wert von bis zu 2,5 ist jedoch ebenfalls gut geeignet.

Die Säurebehandlung der Stärke erfolgt in der Regel direkt oder indirekt, so dass eine milde Hydrolyse der glykosidischen Bindungen in den Stärkemolekülen gegeben ist. Am einfachsten wird dies ermöglicht, indem eine verdünnte Lösung der Säure gleichmäßig auf die Stärke gesprüht wird. Gegebenenfalls kann die Säure auch gasförmig mit der Stärke in Kontakt gebracht werden, wichtig ist vor allem, dass eine gleichmäßige und milde Hydrolyse erfolgt und eine zu hohe lokale Säurekonzentration vermieden wird, da dies anderenfalls die Produktqualität beeinträchtigen würde.

Zur Gewährleistung von milden Hydrolysebedingungen sollte die Säure daher im allgemeinen nicht zu hoch konzentriert sein. Die Säure sollte z. B. als verdünnte Lösung in einer Konzentration von etwa 0,05-5 M, vorzugsweise von etwa 0,1-3 M eingesetzt, bzw. mit der Stärke in Kontakt gebracht werden. Die Stärke kann hierbei vorzugsweise mechanisch bewegt (gerührt, gerüttelt, umgewälzt etc.) werden, um lokale Überkonzentrationen der Säure zu vermeiden. Die Säure kann gegebenenfalls warm, heiß, nahe des Siedepunktes oder gegebenenfalls gasförmig mit der Stärke in Kontakt gebracht werden, um das Verfahren und/oder die Produkteigenschaften zu begünstigen, um z.B. die Reaktionszeit zu verkürzen.

Im allgemeinen beträgt das Mengenverhältnis von Säure zu Stärke in dem erfindungsgemäßen Verfahren etwa 1-100 mmol Säure/kg Stärke, vorzugsweise etwa 5-75 mmol/kg, insbesondere etwa 10-60 mmol/kg.

Zum Abschluß der Reaktion, d.h. der Säurehydrolyse, wird in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens mittels einer geeigneten Lauge, gegebenenfalls unter Kühlung neutralisiert, wobei für Anwendungen im Lebensmittelbereich

geeignete basischen Substanzen zu bevorzugen sind. Beispielsweise sind neben verdünnten Lösungen von NaOH vor allem Sodalösungen im Bereich von etwa 0,01-5 M vorzugsweise etwa 0,05-2 M gebräuchlich. Während des Neutralisierens oder nach dem Neutralisieren wird die Reaktionsmischung auf eine Temperatur zwischen etwa 0 und 35 °C abgekühlt.

Sofern gewünscht, kann das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Produkt, d.h. die säuremodifizierte Stärke, nach der Neutralisation getrocknet werden, z.B. durch Strom- oder Fließbett Trocknung oder andere, dem Fachmann bekannte, geeignete Trocknungsverfahren.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen säuremodifizierten Stärken, insbesondere solche, die eine granuläre Struktur aufweisen, und ganz besonders säuremodifizierte Mais-, Weizen-, Tapioka-, Mungbohnen- und/oder Kartoffelstärken. Dextrine mit ausgeprägter Gelbildeigenschaften sowie thermoreversibel gelbildende Dextrine die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind, sind insbesondere bevorzugt.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung von Stärke, mit der Ausnahme der Verwendung von Palarbsenstärke in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung säuremodifizierter Stärke, insbesondere die Verwendung von Mais-, Weizen-, Tapioka-, Mungbohnen- und/oder Kartoffelstärke, speziell zur Herstellung von Dextrinen granulärer Struktur.

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaft des thermoreversiblen Sol-Gel-Überganges sind die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen thermoreversibel gelbildenden Dextrine in bestimmten Lebensmitteln oder Lebensmittelzusammensetzungen (Mayonnaisen, Dressings, Eis u.a.) hervorragend als Fettersatzstoffe geeignet.

Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen säuremodifizierten Stärke zur Herstellung von Lebensmitteln, Lebensmittelzusammensetzungen oder Lebensmittelvorprodukten sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen säuremodifizierten Stärke als Ersatzstoff für Fett (z.B. in Lebensmitteln wie Margarine, Mayonnaise, Dressings, Eis, Erdnußbutter, Kaffeeweiß etc.) oder als Ersatzstoff für Gelatine z.B. im pharmazeutischen Bereich (Gelatine kapseln etc.), oder im Lebensmittelbereich für Fleischwaren (Aspik, Jus etc.), für Süßwaren (Fruchtgummi, Lakritze etc.) oder zum Andicken sowie Binden von Feinkost- und Milcherzeugnissen (Götterspeise, Puddings, Cremes). Die erfindungsgemäßen thermoreversibel gelbildenden Dextrine weisen neben ihren primären Gelbildungeigenschaften eine für diese Zwecke hervorragende Aromabinderfähigkeit, Dispersionsfähigkeit (gutes Aufschlagverhalten) und/oder Säurestabilität auf.

15

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen thermoreversibel gelbildenden Dextrine als Fattersatzstoff, vorzugsweise in Lebensmitteln, Lebensmittelzusammensetzungen oder Lebensmittelvorprodukten.

20

Die erfindungsgemäßen säuremodifizierten Stärken auf Basis von Kartoffelstärke verhalten sich ganz besonders geschmacksneutral, so dass deren Einsatz für die oben beschriebenen Anwendungsbereiche besonders bevorzugt ist.

25

Des weiteren ist daher ein Erfindungsgegenstand ein Lebensmittelvorprodukt, Lebensmittel oder eine Lebensmittelzusammensetzung enthaltend eine erfindungsgemäße säuremodifizierte Stärke, insbesondere ein Fett- oder Gelatineersatzstoff, enthaltend eine erfindungsgemäße säuremodifizierte Stärke.

30

Sofern nicht anders vermerkt, sind alle %-Angaben in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Angaben in Gewichts-% (% w/w).

Die nachfolgend in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten Stärken oder Stärkeproben, die mit einem Buchstaben gekennzeichnet sind, bedeuten:

A = native Stärke aus Kartoffeln der Sorte Désirée (Wildtyp)

B = Stärke aus gentechnologisch modifizierter Kartoffeln, z.B. erhältlich gemäß

Beispiel 11 der WO 97/11188

C = Stärke aus gentechnologisch modifizierten Kartoffeln z.B. erhältlich gemäß

Beispiel 7 der WO 97/11188

D = Maisstärke, Fa. Cerestar, Krefeld, BRD

E = Weizenstärke, Fa. Crespel & Deiters, Ibenbüren, BRD

F = Tapiokastärke, Fa. Thai World Import & Export Co., Ltd

G = Amylomaisstärke Hylon V, Fa. Nat. Starch & Chemical GmbH, Neustadt,

BRD

H = Mungbohnenstärke, Fa. SitThi Nam Co, Ltd. Sathorn Thani, Bangkok, Thailand

K = Kartoffelstärke Emsland Stärke GmbH, Emlichheim, BRD

20 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung lediglich veranschaulichen und stellen insofern keinerlei Beschränkung der Erfindung dar.

Beispiel 1: Herstellung dünnkochender Stärke

25 Zur Herstellung dünnkochender Stärke wurden etwa 150 g der unterschiedlichen unten näher bezeichneten Stärkeproben unter ständigem Mischen mit 3-9 ml 1 M HCl, d.h. 20-60 mmol / kg Stärke besprüht und in einem Mikrowellenofen bei etwa 250 W Nennleistung unter Rühren innerhalb von etwa 1-2 Minuten auf 60-95°C erhitzt. Anschließend wurde mit 2-10 ml einer 1M Sodalösung neutralisiert und abgekühlt.

30

Beispiel 2: Viskosimetrische Charakterisierung säuremodifizierter Stärken

Die gemäß Beispiel 1 hergestellten säuremodifizierten Stärken wurden

viskosimetrisch mit Hilfe eines Micro-Amylo-Viscographen (Brabender oHG,

Duisburg, BRD) untersucht. Als Vergleichsverbindung diente ein handelsübliches Produkt, Perfectagel MPT (Ref. No. 34384/02) der Fa. Avebe (Veendam, NL).

Die Brabender-Viskositäten wurden folgendermaßen bestimmt: Es wurden 100g einer 8,5%igen Stärke-Suspension unter ständigem Rühren in Gegenwart von 40 mmolHCl/kg Stärke mit einer Geschwindigkeit von 3K/min auf 90°C (Tabelle1A) bzw. die angegebene Temperatur erhitzt, danach die Temperatur 15 Minuten lang bei 90°C konstant gehalten, anschließend mit 3 K/min auf 30°C abgekühlt und dabei die Drehmomentsänderung (Meßbereich 250 cmg) gemessen (s. Tabelle 1). Die Angabe der Viskositäten erfolgt in Brabender-Einheiten, abgekürzt (BE).

Tabelle 1A: Viskositätsdaten verschiedener Stärkeproben

	Peakviskosität	Heißkleister ¹⁾	Kaltviskosität ²⁾
Perfectagel MPT	130 BE ± 10	20 BE ± 5	100 BE ± 5
Säuremodifizierte Stärke C (32% Amylose)	195 BE ± 10	50 BE ± 5	510 BE ± 10
Stärke K	2110 BE ± 15	500 BE ± 10	1400 BE ± 10
Säuremodifizierte Stärke K	300 BE ± 10	50 BE ± 5	340 BE ± 10

¹⁾ 15 min bei 90°C; ²⁾ 30°C

Tabelle 1B: Temperaturabhängigkeit der Viskositätsdaten

	Stärke B	Erhitzung			Stärke K	Erhitzung		
		61°C	71°C	80°C		62°C	69°C	73°C
	Nativ	(BE)	(BE)	(BE)	Nativ	(BE)	(BE)	(BE)
Peakviskosität	664	425	332	197	1871	1388	1088	928
Heißkleister ¹⁾	478	267	224	125	454	301	259	209
Kaltviskosität ²⁾	1377	751	603	317	1304	841	723	632

¹⁾ 15 min bei 90°C; ²⁾ 30°C

Beispiel 3: Herstellung gelbildender Dextrine

Die einzelnen in Tabelle 2 (unten) aufgeführten Stärkeproben wurden auf etwa 8-9% Feuchtigkeitsgehalt getrocknet. 100 g der Stärke wurden jeweils mit 1-3,75 ml einer 2 M HCl-Lösung (20-75 mmol Säure/kg Stärke) besprüht und in einem rotierenden Rundkolben (250 ml) 5-20 Minuten in einem Ölbad auf eine Temperatur von 90-105 °C erhitzt und entweder sofort oder nach der unten genannten Haltezeit mittels 1 M Sodalösung neutralisiert und abgekühlt.

Zur nachfolgenden Charakterisierung der Dextrine wurden 20%ige

Aufkochungen (90 oder 120 °C) in zylindrische Gefäße gefüllt, einen Tag bei Raumtemperatur (25 ± 2°C) gelagert und anschließend die Gelfestigkeit gemessen, die Thermoreversibilität der Gelbildung wurde durch Aufschmelzen geprüft sowie das Aussehen (Farbe, Glanz), die Konsistenz (pastenartig) sowie Homogenität und der Geschmack beurteilt.

Zur Messung der Gelfestigkeit wurde eine 20%ige Dextrinsuspensionen 15 Minuten lang in einem Haake Rotovisko RV 12 (Fa. Haake, Karlsruhe, BRD) auf

90°C erhitzt, danach in ein zylindrisches Gefäß aus zwei übereinanderliegenden Ringen (je 20 mm hoch, Durchmesser 25 mm) zum Abkühlen überführt. Die Messung der Gelfestigkeit erfolgte nach etwa 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur (etwa 22°C) mit einem Texture Analyser (TA.XT2 Stable Micro Systems, Heston, Surrey GU27 3AY, Großbritannien) durch einmaliges Komprimieren des Gels mit einer ebenen Kalotte (Durchmesser 24,5 mm). Eine plane Geloberfläche wurde erhalten, indem das erstarrte Gel zwischen den beiden Ringen durchschnitten wurde.

Tabelle 2 A-D zeigt die Dextrin-Eigenschaften bezüglich Gelfestigkeit, Thermoreversibilität der Gelbildung sowie deren optische Erscheinungsform.

Gelfestigkeitswerte in einem Bereich von etwa 5 ± 3 N weisen auf eine im allgemeinen für einen Fettersatzstoff geeignete Gelfestigkeit hin. Gut geeignete Fettersatzstoffe zeichnen sich des Weiteren durch eine möglichst weiße Farbe aus, eine glänzende Oberfläche, eine homogene fettartige Konsistenz sowie eine thermoreversible Gelbildung.

Tabelle 2: Einfluss unterschiedlicher Verfahrensparameter auf die gelbildenden Dextrine

T [°C]		95		100		105	
Stärkeprobe	Haltezeit [min]	0	5	10	0	5	10
D	Gelfestigkeit [N]	7,7	5,2	6,5	4,1	6,2	0,8
	Optische Eigenschaften	Weiß-gelblich	Weiß-gelblich	Weiß-gelblich	Weiß-gelblich	Weiß-gelblich	Weiß-gelblich
E	Gelfestigkeit [N]	n.m.	5,5	4,8	n.m.	0,5	0,4
	Optische Eigenschaften	Weiß	Weiß-gelblich	Weiß-gelblich	Weiß-gelblich	Weiß-gelblich	Weiß-gelblich
B	Gelfestigkeit [N]				n.m.	n.m.	28,5
	Optische Eigenschaften	Transp.	Weiß	Weiß-tr.	Weiß-tr.	Weiß-tr.	Weiß-tr.
					zu fest	zu fest	zu fest

Tabelle 2A: 20 mmol HCl / kg Stärke

Tabelle 2B: 30 mmol HCl / kg Stärke

	T [°C]	95			100		
Stärkeprobe	Haltezeit [min]	0	5	10	0	5	10
D	Gelfestigkeit [N]	1,3 thermorev	1,9 thermorev	n.m. zu dünn	0,2 thermorev	n.m. zu dünn	n.m. zu dünn
	Optische Eigenschaften	Weiß-gelbl.	weiß-gelbl.		weiß-gelbl.		
E	Gelfestigkeit [N]	1,0 thermorev	n.m. zu dünn	n.m. zu dünn	0,7 thermorev	0,4 thermorev	0,4 thermorev
	Optische Eigenschaften	Weiß-tr. Glänzend			weiß-transp.	weiß-glänzend	weiß-glänzend
F	Gelfestigkeit [N]				3,9 thermorev	1,2 thermorev	n.m. zu dünn
	Optische Eigenschaften				weiß-braun transp.	Weiß-braun transp.	

Tabelle 2C: 40 mmol HCl / kg Stärke

	T [°C]	95			100			105		
Stärkeprobe	Haltezeit [min]	0	5	10	0	5	10	0	5	10
A	Gelfestigkeit [N]	27 thermorev	9 thermorev	5 thermorev	9,2 thermorev	n.m. zu dünn	n.m. zu dünn			
	Optische Eigenschaften	Weiß-glänzend	weiß-glänzend	Weiß-glänzend	weiß-glänzend					
B	Gelfestigkeit [N]				1,75 thermorev	24,2 thermorev	6,2 thermorev	1,6 thermorev	17,4 thermorev	8,4 thermorev
	Optische Eigenschaften				Weiß-glänzend	Grau	Weiß-glänzend	weiß-glänzend	grau	weiß-glänzend
D	Gelfestigkeit [N]					0,4	n.m. zu dünn	n.m. zu dünn		
	Optische Eigenschaften					weiß-gelblich				

G	Gelfestigkeit [N]					2,5 thermore v	0,9 thermore v	n.m. zu dünn		
	Optische Eigenschaften					weiß- gelb glänzend	Weiß- gelb glänzend			
E	Gelfestigkeit [N]					0,5 thermore v	0,6 thermore v	n.m. zu dünn		
	Optische Eigenschaften					weiß-tr. glänzend	Weiß-tr. glänzend			
H	Gelfestigkeit [N]					9,1 thermore v	1,0 thermore v	n.m. zu dünn		
	Optische Eigenschaften					weiß- grau matt	Weiß- grau matt			

Tabelle 2D: 60 mmol HCl / kg Stärke

	T [°C]	100		
Stärkeprobe	Haltezeit [min]	0	5	10
B	Gelfestigkeit [N]	11,1 thermorev	1,15 thermorev	n.m. zu dünn
	Optische Eigenschaften	Leicht transp.	weiß glänzend	

Legende zu den Tabellen 2 A-D:

- 5 n.m. = nicht meßbar (zu fest oder zu weich)
thermorev = thermoreversible Gelbildung
transp. = transparent
weiß-tr. = weiß-transparent

Beispiel 4: Dispersionsfähigkeit verschiedener Dextrine

Die erfindungsgemäß nach Beispiel 3 (mit 40 mmol HCl bei T = 105°C, einer Haltezeit von 5 Minuten und einer Heizgeschwindigkeit von 8K/min) hergestellten Dextrine wurden in bezug auf ihre Dispersionsfähigkeit und Temperaturbeständigkeit untersucht und mit einem kommerziell erhältlichen Handelsprodukt der Firma Avebe (Paselli-SA 2) verglichen.

Zur Bestimmung der Dispersionsfähigkeit wurden jeweils 2g der Stärke-Proben in 100 ml kaltem Wasser (25°C) eingerührt. Die Dispersion wurde nach 1 min durch ein 100 µm Sieb abgeseigt und im Durchgang die Festsubstanz bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Dispersionsfähigkeit von Dextrinen

	Paselli-SA 2	Stärkeprobe B	Stärkeprobe K
Dispersionsfähigkeit	63 %	98 %	98 %

Beispiel 5: Temperaturbeständigkeit der Gelbildung verschiedener Dextrine

Die nachstehende Tabelle 4 zeigt die Gelfestigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Dextrine (gemäß Beispiel 3 mit T = 105°C, 5 Minuten Haltezeit, Heizgeschwindigkeit von 8K/min) in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Fattersatzstoff (Paselli SA 2 der Fa. Avebe).

Tabelle 4: Temperaturbeständigkeit der Gelbildung von Dextrinen

Trockensubstanz [%]	Gelfestigkeit [N]					
	Paselli-SA 2		Stärkeprobe B		Stärkeprobe K	
	90°C	120°C	90°C	120°C	90°C	120°C
20	4,3	1,3	2,7	2,8	2,6	0,6
25	11,3	7,4	7,6	13,4	8,6	1,7
30	17,4	14,1	9,0	26,5	13,4	6,1

Aus der Tabelle 4 geht eine deutlich verbesserte thermische Stabilität der erfindungsgemäßen Dextrine hervor, die aus Stärkeprobe B hergestellt wurden.

Beispiel 6: Säurestabilität der Gelbildungseigenschaften von Dextrinen

Die nachstehende Tabelle 5 zeigt die Gelfestigkeit der erfindungsgemäßen Dextrine (hergestellt gemäß Beispiel 3 mit T = 105°C und 5 Minuten Haltezeit, Heizgeschwindigkeit von 8K/min) in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einem Feststoffgehalt von 20% Trockensubstanz nach dem Erhitzen auf 90°C im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Fattersatzstoff (Paselli SA 2 der Fa. Avebe).

Tabelle 5: pH-Wert-Abhängigkeit der Gelbildung von Dextrinen

pH-Wert	Gelfestigkeit [N]					
	Paselli-SA 2		Stärkeprobe B		Stärkeprobe K	
	2,3	50%	7,5	82%	3,2	76%
2,9	2,9	63%	9,0	98%	3,3	79%
4,0	3,3	72%	9,1	99%	4,1	98%
5,0	4,6	100%	9,2	100%	4,2	100%
6,0						

Aus der Tabelle 5 geht eine deutlich verbesserte Säurestabilität der erfindungsgemäßen Dextrine hervor, die aus der Stärkeprobe B hergestellt wurden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke, mit Ausnahme säuremodifizierter Palerbsenstärke, worin
 - a) Stärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von höchstens etwa 15-20 % in Gegenwart einer Säure mit einer Geschwindigkeit von mindestens 5 K/min auf eine Temperatur von nicht höher als etwa 50-120°C erhitzt wird, und
 - b) anschließend auf einen pH-Wert von etwa 5,5-7,5 eingestellt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin eine Stärke eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mais-, Weizen-, Tapioka-, Mungbohnen- und Kartoffelstärke.
3. Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, worin vor oder während des Neutralisierens die unter a) genannte Temperatur für einen Zeitraum von etwa 5 Minuten bis 1 Stunde beibehalten und/oder nach Erreichen der unter a) genannten Temperatur auf etwa 0-35°C abkühlt.
4. Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Stärke mit einer Geschwindigkeit von 5-50 K/min auf eine Temperatur zwischen etwa 60-120°C erhitzt und anschließend neutralisiert wird.
5. Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Stärke in Schritt a) auf eine Temperatur zwischen der Verkleisterungstemperatur und 15°C oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Ausgangsstärke erhitzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Stärke in Schritt a) auf eine Temperatur von größer als etwa 15-30 °C oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Ausgangsstärke erhitzt wird.

5

7. Säuremodifizierte Stärke erhältlich nach einem oder mehreren Verfahren der Ansprüche 1 bis 6.

8. Säuremodifizierte Stärke nach Anspruch 7, basierend auf einer oder mehreren Stärken, ausgewählt aus der Gruppe von Mais-, Weizen-, und Kartoffelstärke.

10

9. Säuremodifizierte Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 8, gekennzeichnet durch eine granuläre Struktur.

10. Verwendung von Stärke in einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke.

15

11. Verwendung einer säuremodifizierten Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-9 zur Herstellung von Lebensmitteln, Lebensmittelzusammensetzungen oder Lebensmittelvorprodukten.

20

12. Verwendung einer säuremodifizierten Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-9 oder erhältlich nach einem oder mehreren Verfahren gemäß Anspruch 1-6 als Fettersatzstoff.

25

13. Verwendung einer säuremodifizierten Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-9 oder erhältlich nach einem oder mehreren Verfahren gemäß Anspruch 1-6 als Gelatineersatzstoff.

30

14. Lebensmittelvorprodukt, Lebensmittel oder Lebensmittelzusammensetzung enthaltend eine säuremodifizierte Stärke gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7-9.

5

15. Fettersatzstoff enthaltend eine säuremodifizierte Stärke gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7-9.

16. Gelatineersatzstoff enthaltend eine säuremodifizierte Stärke gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7-9.

10

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke

- 5 Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der physikalisch-chemischen Stärkemodifikation und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von säuremodifizierter Stärke, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltliche säuremodifizierte Stärke und thermoreversibel gelbildenden Dextrine, sowie deren Verwendung, insbesondere als Gelatine- oder Fettersatzstoff.